



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 045 431

A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81105682.9

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 17/14

C 07 C 21/24, C 07 C 79/12

C 07 C 79/36, C 07 B 9/00

C 07 C 45/43, C 07 C 47/52

C 07 C 43/225

(22) Anmeldetag: 20.07.81

(30) Priorität: 01.08.80 DE 3029366

(71) Anmelder: BAYER AG

Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen

D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.02.82 Patentblatt 82/6

(72) Erfinder: Blank, Heinz Ulrich, Dr.  
Am Geusfelde 35

D-5068 Odenthal(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI

(72) Erfinder: Wolters, Erich, Dr.  
Streifenweg 22

D-5162 Niederzier(DE)

(72) Erfinder: Rottloff, Günther  
Semmelweisstrasse 70

D-5000 Köln 80(DE)

(72) Erfinder: Diehl, Herbert, Dr.  
Heymannstrasse 40

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54) Verfahren zur Seitenkettenbromierung von Toluolen und Gemische von in der Seitenkette verschieden hoch bromierten Toluolen.

(57) Substituierte Toluole werden in der Seitenkette bromiert durch Umsetzung mit 0,5 bis 3,2 Mol Brom pro Mol substituiertes Toluol bei 100 bis 250°C, wobei man gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels arbeitet und wobei man den gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoff kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt. In Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Brom werden hierbei Gemische erhalten, die 90 bis 93 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, an substituiertem Benzalbromid neben geringen Mengen substituiertem Benzylbromid und substituiertem Benzotribromid enthalten, oder Gemische, die 15 bis 95 Gew.-% substituiertes Benzotribromid neben 5 bis 85 Gew.-% substituiertem Benzalbromid, alles bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, enthalten oder 40 bis 85 Gew.-% substituiertes Benzalbromid neben 16 bis 60 Gew.-% Benzylbromid, alles bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, enthalten. Weiterhin können Gemische erhalten werden, die 95 bis nahe 100 Gew.-% substituiertes Benzalbromid neben nahe 0 bis 5 Gew.-% substituiertem Benzylbromid enthalten. Die erhaltenen substituierten Benzalbromide oder Gemische, die überwiegend solche Benzalbromide enthalten, können zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde durch Verseifung der Benzalbromidgruppe verwendet werden.

A1  
431  
EP 0 045 431

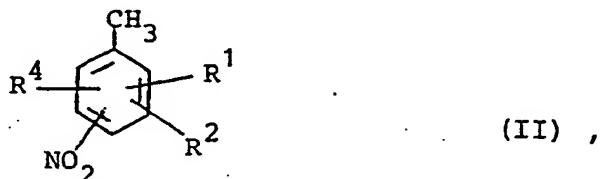
- 3 -

Als Aryloxy sei beispielsweise Phenoxy, 1-Naphthyloxy, 2-Naphthyloxy, 1-Anthryloxy, 2-Anthryloxy oder 9-Anthryl-oxy sowie Biphenyloxy, bevorzugt Phenoxy, genannt.

Als Aryl sei beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Anthryl, 5 Biphenyl, bevorzugt Phenyl, genannt.

Die Arylteile unter den genannten Substituenten können ihrerseits wiederum substituiert sein, beispielsweise durch Halogen, Nitro, Sulfonylhalogenid oder Carbonyl-halogenid.

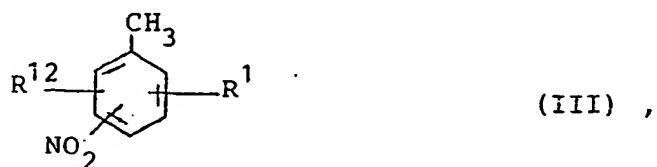
10 Bevorzugte, erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen der Formel (I) sind substituierte Nitrotoluole der Formel



in der

15  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^4$  den genannten Bedeutungsumfang haben.

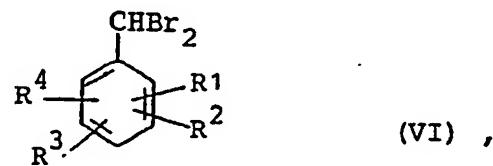
Unter den Verbindungen der Formel (II) sind solche der Formel



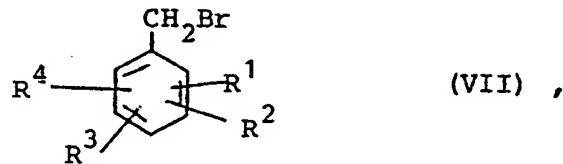
Le A 20 511

- 5 -

reiches ein verschieden hoher Grad an Seitenkettenbromierung erreicht werden. So kann beispielsweise beim Einsatz von etwa 1,8 bis 2,3, vorzugsweise 1,8 bis 2,2, besonders bevorzugt 1,9 - 2,2, Mol Brom pro Mol substituiertes Toluol 5 ein Reaktionsgemisch erhalten werden, das etwa 90 bis 93 Gew.-% substituiertes Benzalbromid der Formel

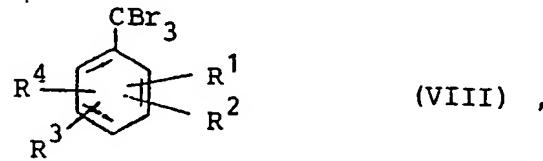


in der R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die oben genannte Bedeutung haben,  
neben untergeordneten Mengen, beispielsweise 3 bis  
10 4 Gew.-%, an Benzylbromid der Formel



in der R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die oben genannte Bedeutung haben,  
und beispielsweise 4 bis 6 Gew.-% Benzotribromid der Formel

15



- 6 -

in der R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die oben genannte Bedeutung hat, enthält. Alle Gewichtsprozente beziehen sich auf das Gesamtgewicht des bei der Seitenkettenbromierung erhaltenen Reaktionsgemisches.

- 5 Beim Einsatz von etwa 0,5 bis 1,9, bevorzugt 1,2 bis 1,8, besonders bevorzugt 1,5 bis 1,7, Mol Brom pro Mol substituiertes Toluol können beispielsweise Bromierungsgemische erhalten werden, in denen das zugehörige Benzotribromid unter 1 Gew.-%, bevorzugt unter 0,1 Gew.-%, enthalten ist.
- 10 Beispielsweise kann beim Umsatz mit 1,2 bis 1,8, bevorzugt 1,5 bis 1,7 Mol Brom pro Mol Ausgangsprodukt ein Bromierungsgemisch erhalten werden, das etwa 40 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 85 Gew.-% des jeweiligen Benzalbromids neben etwa 15 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 15
- 15 bis 20 Gew.-% des jeweiligen Benzylbromids enthält. Soll beispielsweise das substituierte Benzalbromid als Hauptprodukt erhalten werden, so kann man zur Erhöhung von dessen Ausbeute beispielsweise einen Teil des Bromierungsgemisches, der etwa dem Anteil am zugehörigen Benzyl-
- 20 bromid entspricht, beispielsweise durch Destillation trennen und zur weiteren Bromierung wieder in das Ausgangsgemisch zurückführen.

Durch diese Verfahrensvariante gelingt es, die Ausbeute an dem jeweiligen Benzalbromid auf etwa 95 bis nahe 25 100 Gew.-% des Gesamtgewichts des Bromierungsgemisches zu steigern. Daneben kann dieses Gemisch noch fast 0 bis etwa 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, an dem jeweiligen Benzylbromid enthalten.

Weiterhin ist es möglich, 1 Mol substituiertes Toluol mit etwa 2,2 bis 3,2 Mol, bevorzugt 2,3 bis 2,7 Mol, besonders bevorzugt 2,4 bis 2,5 Mol, Brom umzusetzen.

Die dabei erhaltenen Reaktionsgemische können beispielsweise 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, an substituiertem Benzotribromid und beispielsweise etwa 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%, an substituiertem Benzalbromid enthalten.

10 Nahezu reines Benzotribromid wird beim Einsatz von 2,5 bis 3,2, bevorzugt 2,6 bis 3,1, besonders bevorzugt 2,7 bis 3,0 Mol Brom pro Mol substituiertes Toluol erhalten.

Ein nahezu reines Benzylbromid wird beim Einsatz von 0,5 bis 1,2, bevorzugt 0,6 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,7 bis 0,9 Mol Brom pro Mol substituiertes Toluol erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird beispielsweise bei einer Temperatur von 100 bis 250°C durchgeführt. Selbstverständlich können optimale Temperaturbedingungen für die erfindungsgemäße Umsetzung in Abhängigkeit von der Verschiedenartigkeit der genannten Substituenten durch einfache Vorversuche ermittelt werden. Beispielsweise sei für die erfindungsgemäße Umsetzung von Verbindungen der Formel (II) eine Temperatur von 100 bis 200°C, bevorzugt 130 bis 190°C, besonders bevorzugt 140 bis 180°C, genannt. Für die erfindungsgemäße Umsetzung von Verbindungen der Formel (IV) sei beispielsweise eine Temperatur von 130 bis 250°C, bevorzugt 150 bis 220°C, besonders bevorzugt 170 bis 210°C, genannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in flüssiger Phase durchgeführt.

- Für den Fall, daß in Gegenwart eines Lösungsmittel gearbeitet wird, seien als inerte Lösungsmittel beispielsweise halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan und Hexachlorethan; bevorzugt Tetrachlorkohlenstoff, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Halogenderivate, wie Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol und Tetrachlorbenzol, bevorzugt Chlorbenzol und Dichlorbenzol, sowie Nitrobenzol genannt. Solche Lösungsmittel können sowohl einzeln als auch im Gemisch miteinander für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Sie werden beispielsweise in einer Menge von bis zu 10 Vol.-Tl., bevorzugt bis zu 4 Vol.-Tl., besonders bevorzugt bis zu 1 Vol.-Tl., bezogen auf 1 Vol.-Tl. substituiertes Toluol, eingesetzt.
- Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren ohne Verwendung eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchzuführen. Wegen der Vermeidung zusätzlicher Trennoperationen ist die Variante ohne zusätzliches Lösungsmittel bevorzugt.
- Das Brom kann im erfindungsgemäßen Verfahren in flüssiger, gasförmiger oder in gelöster Form zugegeben werden. Für den Fall, daß das Brom in gelöster Form zugegeben wird, können die oben genannten Lösungsmittel einzeln oder im Gemisch verwendet werden. Für den Fall, daß das Brom gasförmig in das Reaktionsgemisch geleitet wird, kann dies mit oder ohne zusätzliche Inertgaszugabe geschehen. Als hierbei verwendbares Inertgas sei beispielsweise Stickstoff, Bromwasserstoff, Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Luft, Wasserstoff, Neon oder Argon genannt.

- 9 -

Der bei der Reaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens entstehende Bromwasserstoff wird fortlaufend in kontinuierlicher oder absatzweiser Form aus dem Reaktionssystem abgezogen. Dies geschieht im allgemeinen, wenn  
5 bevorzugterweise bei Normaldruck gearbeitet wird, über den aufgesetzten Rückflußkühler und eine nachgeschaltete Absorptionseinrichtung. Für den Fall, daß unter erhöhtem Druck gearbeitet wird, etwa um ein tiefer siedendes Lösungsmittel aus der Gruppe der oben erwähnten Lösungsmittel einzusetzen, wird der Bromwasserstoff über eine Druckschleuse am Kopf des Rückflußkühlers aus dem Reaktor entnommen. Gegen Ende der Reaktion kann es vorteilhaft sein, zur vollständigen Entfernung des Bromwasserstoffs einen Unterdruck an  
10 den Reaktor anzulegen, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 0,95 bar. Zur Entfernung des Bromwasserstoffs aus dem Reaktionssystem kann auch zusätzlich ein Inertgas durch das Reaktionsgemisch geleitet werden. Hierfür können die gleichen Inertgase eingesetzt werden,  
15 die für die Einleitung von gasförmigem Brom bereits genannt worden sind.

Für den Fall, daß bei Normaldruck oder bei Überdruck gearbeitet wird, kann es auch zweckmäßig sein, das Anlegen von Unterdruck und/oder das Durchleiten eines  
25 Inertgases erst nach Beendigung der Reaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzunehmen.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird der Bromwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch dadurch entfernt, daß neben der organischen, gegebenenfalls ein zusätzliche  
30 liches Lösungsmittel enthaltenden Phase eine wäßrige

Le A 20 511

- 10 -

Phase vorhanden ist, deren pH-Wert bei 1 bis 8, bevorzugt 2 bis 7, besonders bevorzugt 3 bis 6, gehalten wird. Selbstverständlich ist diese Verfahrensvariante nur bei erhöhtem Druck möglich. Hierzu sei beispielsweise ein  
5 Druck von 1,5 bis 40 bar genannt. Bevorzugt wird unter dem Eigendruck gearbeitet, der sich bei den gewählten Reaktionstemperaturen einstellt. Zur pH-Einstellung in der Wasserphase können beispielsweise unter Druck zugeführte wässrige Lösungen von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat eingesetzt werden.  
10

Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß man das substituierte Toluol, gegebenenfalls auch in einer technischen Qualität mit einem Gehalt von etwa 95 bis 99 Gew.-% an dem gewünschten substituierten Toluol, gegebenenfalls mit einem inerten Lösungsmittel auf die gewünschte Temperatur aufheizt und bei guter Durchmischung die vorgesehene Menge an Brom in der Weise eindosiert, daß es unterhalb der Oberfläche des Reaktionsgemisches, zweckmäßigerweise in der Nähe des Bodens des Reaktionsgefäßes, eintritt. Dies hat den Vorteil, daß praktisch kein Brom aus dem Reaktionsgemisch entweicht. Es ist auch möglich, nur einen Teil des substituierten Toluols vorzulegen und das restliche  
20 substituierte Toluol simultan mit dem Brom in den Reaktor einzudosieren, wobei die simultane Zugabe sowohl chargenweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden kann. Nach Zugabe der vorgesehenen Menge an Brom wird bis zum Ende der Bromwasserstoffentwicklung nachgerührt.  
25  
30

- 11 -

- Für den Fall, daß das bei der Seitenkettenbromierung erhaltene Gemisch weiter verarbeitet werden soll, ist eine vorherige Aufarbeitung des Reaktionsgemisches bei lösungsmittelfreier Arbeitsweise vor der Weiterverarbeitung im allgemeinen nicht erforderlich. Beispielsweise kann ein Reaktionsgemisch, das 90 bis 93 Gew.-% substituiertes Benzalbromid enthält, in dieser Form gegebenenfalls nach Entfernung von restlichem Bromwasserstoff im Vakuum, direkt weiter verarbeitet werden.
- 5      Bei Bedarf kann selbstverständlich eine weitere Reinigung oder auch eine Fraktionierung des Reaktionsgemisches durch Destillation, Vakuumdestillation oder Umkristallisation erfolgen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden.
- 10     Die Erfindung betrifft weiterhin Gemische, die 90 bis 93 Gew.-% substituiertes Benzalbromid der Formel (VI), 3 bis 4 Gew.-% substituiertes Benzylbromid der Formel (VII) und 4 bis 6 Gew.-% substituiertes Benzotribromid der Formel (VIII) enthalten, wobei die Gewichtsprozente sich auf das Gesamtgewicht der Gemische beziehen.
- 15     Die Erfindung betrifft weiterhin Gemische, die 15 bis 95 Gew.-% substituiertes Benzotribromid der Formel (VIII) und 5 bis 85 Gew.-% substituiertes Benzalbromid der Formel (VI) enthalten, wobei sich die Gewichtsprozente auf das Gesamtgewicht der Gemische beziehen.
- 20     Die Erfindung betrifft weiterhin Gemische, die 40 bis 85 Gew.-% substituiertes Benzalbromid der Formel (VI) und 15 bis 60 Gew.-% substituiertes Benzylbromid der Formel (VII) enthalten, wobei die Gewichtsprozente sich auf das Gesamtgewicht der Gemische beziehen.
- 25     Die Erfindung betrifft weiterhin Gemische, die 40 bis 85 Gew.-% substituiertes Benzalbromid der Formel (VI) und 15 bis 60 Gew.-% substituiertes Benzylbromid der Formel (VII) enthalten, wobei die Gewichtsprozente sich auf das Gesamtgewicht der Gemische beziehen.
- 30     Die Erfindung betrifft weiterhin Gemische, die 40 bis 85 Gew.-% substituiertes Benzalbromid der Formel (VI) und 15 bis 60 Gew.-% substituiertes Benzylbromid der Formel (VII) enthalten, wobei die Gewichtsprozente sich auf das Gesamtgewicht der Gemische beziehen.

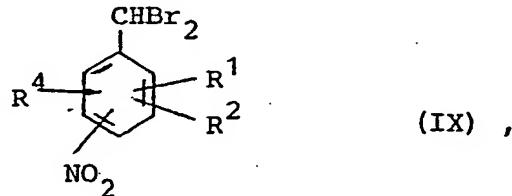
Le A 20 511

- 12 -

Die Erfindung betrifft weiterhin Gemische, die 95 bis nahe 100 Gew.-% substituiertes Benzalbromid der Formel (VI) und nahezu 0 bis etwa 5 Gew.-% substituiertes Benzylbromid der Formel (VII) enthalten, wobei die Gewichtsprozente auf 5 das Gesamtgewicht der Gemische bezogen sind.

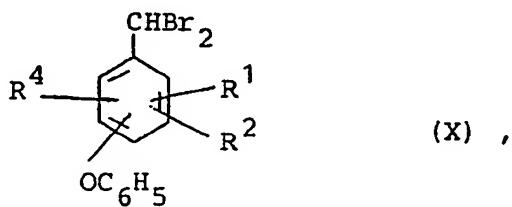
Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt zur Herstellung der substituierten Benzalbromide der Formel (VI) durch Umsetzung von 1,8 bis 2,3 Mol Brom pro Mol substituiertes Toluol der Formel (I) durchgeführt.

10 Besonders bevorzugt sei die Herstellung von Nitrobenzalbromiden der Formel



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> die gegebene Bedeutung haben, genannt. Ganz besonders bevorzugt ist hierbei die Her- 15 stellung von 4-Nitrobenzalbromid.

Weiterhin besonders bevorzugt sei die Herstellung von Phenoxy-benzalbromiden der Formel



Le A 20 511

in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> die genannte Bedeutung haben, genannt. Ganz besonders bevorzugt unter diesen sind die gegebenenfalls substituierten 3-Phenoxy-benzalbromide, die gegebenenfalls im Rahmen der obigen Beschreibung auch im zweiten Arylkern substituiert sein können.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Bromierungsprodukte der substituierten Toluole und die genannten erfindungsgemäßen Gemische sind wertvolle Zwischenprodukte, die durch Verseifung des in der Methylgruppe erfindungsgemäß eingetretenen Broms den Zugang zu wertvollen Verbindungen eröffnen. So kann beispielsweise ein erfindungsgemäß erhältliches substituiertes Benzalbromid oder die erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend Benzalbromid enthalten, durch Verseifung in die zugehörigen substituierten Benzaldehyde umgewandelt werden. Diese Benzaldehyde sind beispielsweise wertvolle Ausgangsprodukte für Riechstoffe. Weiterhin können die erfindungsgemäß erhältlichen substituierten Benzylbromide in die zugehörigen Benzylalkohole umgewandelt werden, die durch Veresterung ebenfalls zu Riech- oder Aromastoffen, zu Pharmazeutika und anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Fungiziden und Bakteriziden umgewandelt werden können. Die erfindungsgemäß erhältlichen substituierten Benzotribromide bzw. die erfindungsgemäßen Gemische mit einem überwiegenden Gehalt an Benzotribromid können beispielsweise durch Verseifung in die zugehörigen substituierten Benzoesäuren oder Benzoesäurebromide umgewandelt werden, die ebenfalls wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Riechstoffen, biologischen

Wirkstoffen, wie Pharmazeutika, Insektiziden, Bakteriziden und Fungiziden, sind oder für den Fall der Benzoësäuren als Komponente für Lackrohstoffe und Alkydharze verwendbar sind.

- 5 Beispielsweise werden substituierte Benzaldehyde als Zwischenprodukt zur Herstellung von koronar-dilatatorisch und peripher-dilatatorisch wirksamen, blutdrucksenkenden Pharmazeutika (nach DE-OS 19 63 118) eingesetzt.

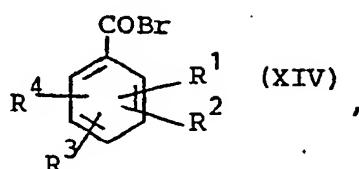
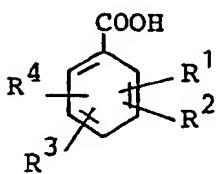
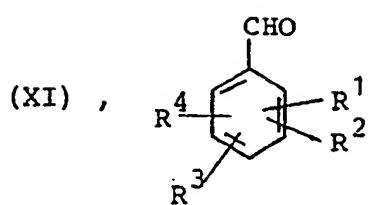
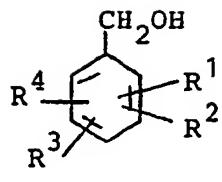
Des weiteren sei beispielsweise der Einsatz von 3-Phenoxybenzylalkoholen, die durch Verseifung der erfindungsgemäß dargestellten zugehörigen Benzylbromide erhalten werden, und der Einsatz von 3-Phenoxy- $\alpha$ -cyano-benzylalkoholen, die durch dem Fachmann bekannte Anlagerung von Cyanwasserstoff an die erfindungsgemäß erhältlichen zugehörigen Benzaldehyde erhalten werden, bei der Herstellung von pyrethroiden Insektiziden genannt (DE-OS 25 47 534). Nach DE-OS 27 30 515 können an Stelle der genannten Benzylalkohole auch die zugehörigen Benzylbromide für die Herstellung von Pyrethroiden eingesetzt werden. Nitrobenzaldehyde, die aus den zugehörigen Benzalbromiden durch Verseifung zugänglich sind, sind beispielsweise Zwischenprodukte für Farbstoffe der verschiedensten Klassen (Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 3. Auflage, 4. Band, S. 241, Verlag Urban und Schwarzenberg, München-Berlin 1953).

Die Erfindung betrifft daher weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäß erhältlichen substituierten Benzylbromide, Benzalbromide und Benzotrichloride sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische für die Herstellung der zugehörigen Benzylalkohole, Benzaldehyde und Benzoësäuren bzw. Benzylbromiden der Formeln

Le A 20 511

BAD ORIGINAL

- 15 -



in denen R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die oben genannte Bedeutung haben.

- Die Erfindung betrifft besonders die Verwendung der Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend solche Benzalbromide enthalten, zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung von gegebenenfalls substituierten 3-Phenoxybenzalbromiden zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Verseifung der erfindungsgemäß erhältlichen Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend Benzalbromide enthalten, kann beispielsweise mit Säuren, wie 50 bis 90 gew.-%iger Schwefelsäure oder 50 bis 90 gew.-%iger Ameisensäure bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.
- 5 Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend solche Benzalbromide enthalten, zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung von gegebenenfalls substituierten 3-Phenoxybenzalbromiden zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Verseifung der erfindungsgemäß erhältlichen Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend Benzalbromide enthalten, kann beispielsweise mit Säuren, wie 50 bis 90 gew.-%iger Schwefelsäure oder 50 bis 90 gew.-%iger Ameisensäure bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.
- 10 Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend solche Benzalbromide enthalten, zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung von gegebenenfalls substituierten 3-Phenoxybenzalbromiden zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Verseifung der erfindungsgemäß erhältlichen Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend Benzalbromide enthalten, kann beispielsweise mit Säuren, wie 50 bis 90 gew.-%iger Schwefelsäure oder 50 bis 90 gew.-%iger Ameisensäure bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.
- 15 Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend solche Benzalbromide enthalten, zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung von gegebenenfalls substituierten 3-Phenoxybenzalbromiden zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Verseifung der erfindungsgemäß erhältlichen Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend Benzalbromide enthalten, kann beispielsweise mit Säuren, wie 50 bis 90 gew.-%iger Schwefelsäure oder 50 bis 90 gew.-%iger Ameisensäure bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

- Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der oben geschilderten Benzalbromide oder der Gemische, die überwiegend Benzalbromide enthalten, zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde, die dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Aufschämmung des Benzaldehydes und eines Salzes einer schwachen Säure in Wasser unter erhöhtem Druck auf eine Temperatur von 100 bis 250°C erhitzt. Als Benzalbromide seien beispielsweise die der
- 20 Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend solche Benzalbromide enthalten, zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung von gegebenenfalls substituierten 3-Phenoxybenzalbromiden zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Verseifung der erfindungsgemäß erhältlichen Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend Benzalbromide enthalten, kann beispielsweise mit Säuren, wie 50 bis 90 gew.-%iger Schwefelsäure oder 50 bis 90 gew.-%iger Ameisensäure bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.
- 25 Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend solche Benzalbromide enthalten, zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung von gegebenenfalls substituierten 3-Phenoxybenzalbromiden zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde. Die Verseifung der erfindungsgemäß erhältlichen Benzalbromide bzw. der erfindungsgemäßen Gemische, die überwiegend Benzalbromide enthalten, kann beispielsweise mit Säuren, wie 50 bis 90 gew.-%iger Schwefelsäure oder 50 bis 90 gew.-%iger Ameisensäure bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

23 A 20 311

BAD ORIGINAL



- 16 -

Formel (VI) genannt. Weiterhin können solche bereits oben beschriebene Gemische eingesetzt werden, die überwiegend Benzalbromid enthalten. Darüberhinaus können die hier einsetzbaren Benzaldehyde auch teilweise oder ganz 5 Chlor anstelle von Brom enthalten.

Als Salze einer schwachen Säure seien beispielsweise Salze der Kohlensäure, der Borsäure, der Essigsäure, bevorzugt Salze der Kohlensäure, genannt. Bevorzugt werden wasserunlösliche Salze der Kohlensäure eingesetzt, beispielsweise die Erdalkalcarbonate, wie 10 Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Strontiumcarbonat, Bariumcarbonat, bevorzugt Magnesiumcarbonat oder Calciumcarbonat. Weiterhin einsetzbar ist beispielsweise das Magnesiumoxid, das als unlösliches neutrales 15 Salz der schwachen Säure Wasser angesehen werden kann.

Bei dieser Umsetzung des Benzalbromides zum Benzaldehyd wird ein pH-Wert von beispielsweise 3 bis 8, bevorzugt 4 bis 7, besonders bevorzugt 5 bis 7, eingehalten.

Die Temperatur beträgt hierbei beispielsweise 100 bis 20 250°C, bevorzugt 130 bis 200°C, besonders bevorzugt 140 bis 180°C.

Selbstverständlich ist es auch möglich, lösliche Salze beispielsweise die Alkalosalze der Kohlensäure einzusetzen, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat. 25

Die Verseifung des Benzalbromids zum Benzaldehyd wird in Gegenwart von Wasser in heterogener Phase durchgeführt. Die Menge Wasser ist hierbei in weiten Grenzen

- 17 -

variabel, beispielsweise seien 50 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt 100 bis 600, besonders bevorzugt 150 bis 400 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge an umzusetzendem Benzaldehyd und dem Salz der schwachen Säure, genannt.

5

Die Menge des Salzes der schwachen Säure beträgt hierbei beispielsweise 0,8 bis 5, bevorzugt 0,9 bis 3, besonders bevorzugt 1 bis 2 Kationenäquivalente des Salzes der schwachen Säure pro Bromidäquivalent aus dem Benzal-

10 bromid.

Das Verfahren zur Verseifung des Benzalbromides zum Benzaldehyd wird in einem Druckreaktor durchgeführt. Die Einstellung des pH-Wertes innerhalb des beschriebenen Bereiches geschieht durch Dosierung der Menge des Salzes der schwachen Säure entsprechend dem Verlauf der Hydrolyse. Hierbei kann beispielsweise die gesamte Menge des Benzalbromides vorgelegt werden und die Menge des Salzes der schwachen Säure im Verlaufe der Hydrolyse zugegeben werden. Es kann jedoch auch nur 15 ein Teil des Benzalbromides und des Salzes der schwachen Säure vorgelegt und reagiert werden und im Verlaufe der Reaktion weiteres Benzalbromid und weiteres Salz der schwachen Säure kontinuierlich oder chargenweise, gegebenenfalls simultan zugegeben werden. Nach Beendigung der Reaktion wird der Druckreaktor abgekühlt, entspannt und entleert. Der gewünschte Benzaldehyd kann im allgemeinen durch Filtration oder Extraktion aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden und nach üblichen Mitteln, beispielsweise durch Umkristallisation oder 20 durch Vakuumdestillation, weiter gereinigt werden.

25

20

30

30 durch Vakuumdestillation, weiter gereinigt werden.

Le A 20 511

BAD ORIGINAL

Beispiel 1

In einem Reaktionskolben, der mit Tropftrichter, dessen Eintropfrohr bis an den Boden des Kolbens reicht, Rührer und Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr ausgerüstet ist, werden 109,6 g 4-Nitrotoluol (0,8 Mol) unter Rühren auf 150°C aufgeheizt. Im Verlauf von etwa 7 Stunden werden 235 g Brom (1,47 Mol) so zuge tropft, daß im Rückflußkühler kein Brom erscheint. Es wird noch bis zum Ende der Gasentwicklung nachgeführt (etwa weitere 15 Minuten). Es werden etwa 230 g eines Reaktionsgemisches erhalten, das beim Abkühlen bei etwa 60°C erstarrt und nach gaschromatographischer Analyse folgende Stoffe enthält:

10,9 Gew.-% 4-Nitrobenzylbromid, 85,9 Gew.-% 4-Nitrobenzalbromid und 2,5 Gew.-% 4-Nitrobenzotribromid.

Das entspricht einer Ausbeute von 84 % der theoretischen Ausbeute an 4-Nitrobenzalbromid. 40 g dieses rohen Reaktionsgemisches werden in 300 ml Methanol aufgelöst und zum Sieden erhitzt. Bei der Siedehitze werden 150 ml Wasser hinzugefügt. Anschließend wird von etwas ungelöstem Material abgesaugt. Man läßt auf 5°C abkühlen und saugt den entstandenen Kristallbrei ab. Nach dem Trocknen erhält man 33 g eines etwa 97 %igen 4-Nitrobenzalbromids mit einem Schmelzpunkt von 76 bis 78°C.

Beispiel 2

In einer Apparatur wie in Beispiel 1 werden 141,4 g 3-Phenoxy-4-fluortoluol und 235,2 g Brom (1,47 Mol) bei einer Temperatur von 200°C in der in Beispiel 1

beschriebenen Weise umgesetzt. Man erhält 256,6 g eines Bromierungsgemisches, das nach gaschromatographischer Analyse 89,3 Gew.-% 3-Phenoxy-4-fluorbenzalbromid, 2,1 Gew.-% 3-Phenoxy-4-fluor-benzylbromid und 4,4 Gew.-% 3-Phenoxy-4-fluor-benzotribromid enthält. Das Rohprodukt hat einen Siedepunkt von 140 bis 145°C (0,2 bis 0,3 mbar).

### Beispiel 3

In einem 500 ml-4-Halskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Kapillare und Anschluß an die Wasserstrahlpumpe werden 40 g etwa 97 %iges 4-Nitrobenzalbromid (0,132 Mol) und 320 g 96 %ige Schwefelsäure vorgelegt. Unter Rühren wird bei voll angelegtem Wasserstrahlpumpen - Vakuum durch die Kapillare Stickstoff eingeleitet. Dann wird das Gemisch auf 90°C aufgeheizt, wobei das Benzalbromid in Lösung geht. Das Vakuum im Reaktionskolben beträgt 150 bis 200 mbar. Nach 10 Stunden ist das gesamte Benzalbromid umgesetzt. Die rotbraune Lösung wird nach dem Abkühlen auf Eis gegossen, 30 Minuten gerührt und abgesaugt. Der Filterkuchen wird neutral gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 19 g eines beigefarbenen Produktes vom Schmelzpunkt 101 bis 103°C, das folgende Verbindungen enthält:  
92,9 Gew.-% 4-Nitrobenzaldehyd und 3,6 Gew.-% 4-Nitrobenzoësäure. Dies entspricht einer Ausbeute von etwa 95 % der theoretischen Ausbeute.

- 20 -

Beispiel 4

Ein 0,7 l-V4A-Autoklav mit Rührer (400 Upm) wird mit  
40 g etwa 97 %igem 4-Nitrobenzalbromid (0,132 Mol),  
170 g Wasser und 30 g Calciumcarbonat (0,3 Mol) be-  
schickt, mit Stickstoff gespült und unter Röhren auf  
5 150°C erhitzt. Hierbei entsteht, unter anderem durch  
freigesetztes CO<sub>2</sub>, ein Druck von 13,5 bar. Nach  
5 Stunden wird der Autoklav abgekühlt, entspannt und der  
entleert. Das Reaktionsgemisch wird abgesaugt und der  
10 Filterkuchen zweimal mit jeweils 100 ml heißem Methanol  
extrahiert. Das Lösungsmittel wird verdampft und der  
Rückstand bei 50°C im Vakuum getrocknet. Man erhält  
21 g eines gelblichen Produktes vom Schmelzpunkt 103  
bis 104°C, das 93,4 Gew.-% 4-Nitrobenzaldehyd und 0,4  
15 bis 0,5 Gew.-% 4-Nitrobenzoësäure enthält. Dies ent-  
spricht einer Ausbeute von etwa 98 % der theoretischen  
Ausbeute.

Beispiel 5

72 g 94,9 gew.-%iges 3-Phenoxy-4-fluor-benzalbromid  
20 (0,19 Mol) werden mit 32,5 g 85 gew.-%iger Ameisen-  
säure (0,6 Mol) bei Rückflußbedingungen (etwa 105  
bis 120°C) während 14 Stunden erhitzt. Anschließend  
wird die organische Phase abgetrennt, mit 100 ml Wasser  
durchgerührt und mit konzentrierter wäßriger Sodalösung  
25 neutral gestellt. Die organische Phase wird abgetrennt  
und über Natriumsulfat getrocknet. Zur Erhöhung der  
Ausbeute wird die wäßrige Phase mit wenig Toluol aus-  
geschüttelt und das Trockenmittel Natriumsulfat eben-  
falls mit Toluol gewaschen. Die erhaltenen Lösungen  
30 in Toluol werden vereinigt und vom Toluol befreit. Der

- 21 -

Gesamtrückstand, der erhalten wird, beträgt 44,3 g und enthält nach gaschromatographischer Analyse 92,7 Gew.-% 3-Phenoxy-4-fluor-benzaldehyd. Dies entspricht 100 % der theoretischen Ausbeute. Durch Destillation bei 110 bis 112°C (0,3 bis 0,4 mbar) werden 34 g eines Destillats erhalten, das nach gaschromatographischer Analyse 96,3 Gew.-% des 3-Phenoxy-4-fluor-benzaldehyds enthält.

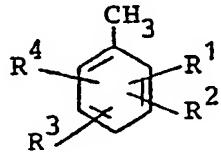
Le A 20 511

- 22 -

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Seitenkettenbromierung von substituierten Toluolen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Toluole der Formel

5



in der

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Halogen, die Sulfonsäuregruppe, Sulfonylhalogenid, die Carboxylgruppe, Carbonylhalogenid, Aryloxy oder Aryl bedeutet,

10

R<sup>3</sup> Nitro oder Aryloxy bedeutet und

R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder Nitro steht,

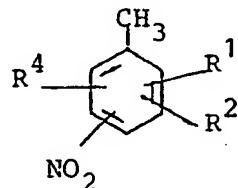
15

mit 0,5 bis 3,2 Mol Brom pro Mol substituiertes Toluol bei einer Temperatur von 100 bis 250°C,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels umsetzt und den gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoff kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

20

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Nitrotoluole der Formel

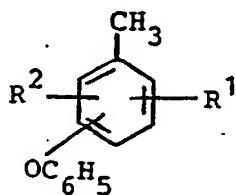
Le A 20 511

einsetzt,

in der

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^4$  die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

- 5 3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man substituierte Phenoxy-toluole der Formel



einsetzt,

in der

- 10  $R^1$  und  $R^2$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

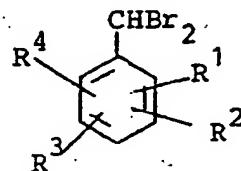
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mit 1,8 bis 2,3 Mol Brom gearbeitet wird.

- 15 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mit 0,5 bis 1,9 Mol Brom gearbeitet wird.

- 6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mit 2,2 bis 3,2 Mol Brom gearbeitet wird.  
20

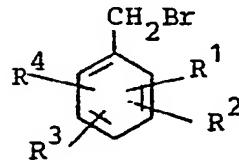
- 24 -

7) Gemische, enthaltend 90 bis 93 Gew.-% substituiertes Benzalbromid der Formel



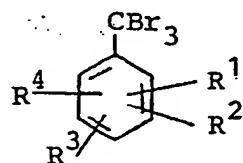
5           3 bis 4 Gew.-% substituiertes Benzylbromid der

Formel



und 4 bis 6 Gew.-% substituiertes Benzotribromid

der Formel



10           alles bezogen auf das Gesamtgewicht der Gemische, worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Halogen, die Sulfonsäuregruppe, Sulfonylhalogenid, die Carboxylgruppe, Carbonylhalogenid, Aryloxy oder Aryl steht;

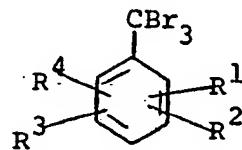
15           R<sup>3</sup> Nitro oder Aryloxy bedeutet und

R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder Nitro steht.

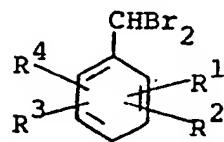
Le A 20 511

- 25 -

- 8) Gemische, enthaltend 15 bis 95 Gew.-% substituiertes Benzotribromid der Formel

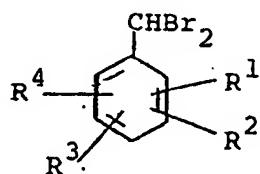


5 und 5 bis 85 Gew.-% substituiertes Benzalbromid der Formel



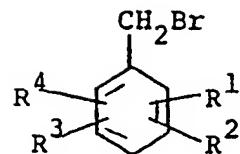
bezogen auf das Gesamtgewicht der Gemische, wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die in Anspruch 7 gegebene Bedeutung haben.

- 10 9) Gemische, enthaltend 40 bis 85 Gew.-% substituiertes Benzalbromid der Formel



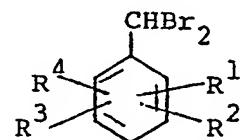
und 15 bis 60 Gew.-% Benzylbromid der Formel

Lt A 20 511

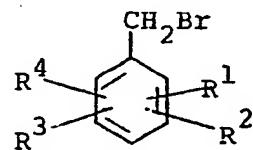


bezogen auf das Gesamtgewicht der Gemische, wobei  $R^1$  bis  $R^4$  die in Anspruch 7 gegebene Bedeutung haben.

- 10) Gemische, enthaltend 95 bis nahe 100 Gew.-% substituiertes Benzalbromid der Formel



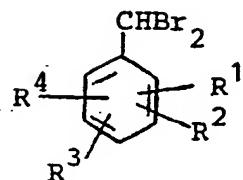
und nahe 0 bis 5 Gew.-% substituiertes Benzylbromid der Formel



- 10 bezogen auf das Gesamtgewicht der Gemische, wobei  
 $R^1$  bis  $R^4$  die in Anspruch 7 gegebene Bedeutung haben.

- 27 -

## 11) Verwendung der substituierten Benzalbromide der Formel



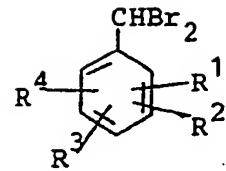
in der

- 5      R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht,
- R<sup>2</sup> Wasserstoff, Halogen, die Sulfonsäuregruppe, Sulfonylhalogenid, die Carboxylgruppe, Carbonylhalogenid, Aryloxy oder Aryl bedeutet,
- R<sup>3</sup> Nitro oder Aryloxy bedeutet und
- 10     R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder Nitro steht

und der Gemische, die überwiegend solche Benzalbromide enthalten zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde durch Verseifung der Benzalbromidgruppe.

- 12) Verwendung der Benzalbromide nach Anspruch 11 zur Herstellung der zugehörigen Benzaldehyde durch Verseifung, dadurch gekennzeichnet, daß die Verseifung bei 100 bis 250°C unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Wasser mit Hilfe von Salzen schwacher Säuren bei einem pH-Wert von 3 bis 8 durchgeführt wird.

- 20     13) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der substituierten Benzalbromide der Formel



in der R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben,

1,8 bis 2,3 Mol Brom pro Mol substituiertes Toluol eingesetzt werden.

- 5
- 14) Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der substituierten Nitrobenzaldehyde substituierte Nitro-toluole einsetzt.
- 10 15) Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der substituierten 3-Phenoxy-benzalbromide substituierte 3-Phenoxy-toluole einsetzt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0045431

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 5682.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>EP - A1 - 0 011 288 (HOECHST)</u> * Anspruch 3 * -- <u>DE - B2 - 2 841 664 (ETHYL CORP.)</u> * Anspruch * -- <u>DE - A1 - 2 857 580 (HOECHST)</u> * Beispiel 2 * -- <u>DE - A1 - 2 752 612 (BAYER)</u> * Ansprüche 1, 3, 4; Beispiele * -- <u>DE - A1 - 2 926 021 (BAYER)</u> * Anspruch 1; Beispiele * -- 	1,6  1,3, 15  1  12  12	C 07 C 17/14 C 07 C 21/24 C 07 C 79/12 C 07 C 79/36 C 07 B 9/00 C 07 C 45/43 C 07 C 47/52 C 07 C 43/225  RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 07 B 9/00 C 07 C 17/14 C 07 C 21/24 C 07 C 43/225 C 07 C 45/43 C 07 C 47/52 C 07 C 47/54 C 07 C 47/542 C 07 C 47/55 C 07 C 79/12 C 07 C 79/36  KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X. von besonderer Bedeutung A. technologischer Hintergrund O. nichtschriftliche Offenbarung P. Zwischenliteratur T. der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E. kollidierende Anmeldung D. in der Anmeldung angeführtes Dokument L. aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Berlin		03-11-1981	KNAACK

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

. /US 02/39291

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C17/14 C07C22/04 C07C25/13 C07C25/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 057 801 A (ALBEMARLE CORP) 6 December 2000 (2000-12-06) the whole application ---	1-23
A	EP 0 045 431 A (BAYER AG) 10 February 1982 (1982-02-10) claims; examples ---	1-23
A	EP 0 045 430 A (BAYER AG) 10 February 1982 (1982-02-10) page 11 -page 12; claim 1; examples 1,3 -----	1-23

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2003

Date of mailing of the international search report

25/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bedel, C

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Info on patent family members

International Application No

/US 02/39291

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1057801	A	06-12-2000	EP	1057801 A2		06-12-2000
EP 0045431	A	10-02-1982	DE	3029366 A1		25-03-1982
			EP	0045431 A1		10-02-1982
			JP	57054138 A		31-03-1982
EP 0045430	A	10-02-1982	DE	3029365 A1		25-03-1982
			EP	0045430 A1		10-02-1982
			JP	57114529 A		16-07-1982